

PRODUCTION OF ALPHA-HALOGENOACRYLIC ACID ESTER**Publication number:** JP63104946**Publication date:** 1988-05-10**Inventor:** OMORI AKIRA; INUKAI HIROSHI; UEDA MASAHIKO**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- International:** C07C69/653; C08F20/22; C08F220/22; C07C69/00; C08F20/00; C08F220/00; (IPC1-7): C07C69/653; C08F220/22**- european:****Application number:** JP19860252521 19861022**Priority number(s):** JP19860252521 19861022

Report a data error here

Abstract of JP63104946

PURPOSE: To obtain the titled substance useful as a monomer for a polymer giving a resist material, an optical fiber material, a water and oil repellent, etc., by reacting an alpha,beta-dihalogenopropionic acid ester with a dehydrohalogenation agent. **CONSTITUTION:** The objective compound of formula II can be produced by reacting a compound of formula I ($X<1>$ is Cl, Br or I; $X<2>$ is F, Cl, Br or I; Rf is F-containing organic group; n is 1, 2 or 3) with a dehydrohalogenation agent (e.g. triethylamine, DMF, pyridine, etc.) at a molar ratio of 1:(0.5-1.5) at 0-50 deg.C for 5min-10hr. The reaction is usually carried out by using 10pts.vol. of a solvent such as CCl₄, benzene, etc., based on 1pt.vol. of the compound of formula I, however, the reaction proceeds without using the solvent. High yield can be attained since there is no decomposition of ester bond and polymerization of the product.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-104946

⑬ Int.Cl.⁴
C 07 C 69/653
// C 08 F 220/22

識別記号

MMS

庁内整理番号

6640-4H
8620-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月10日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 α -ハロゲノアクリル酸エステルの製法

⑯ 特 願 昭61-252521

⑰ 出 願 昭61(1986)10月22日

⑱ 発 明 者 大 森 晃 大阪府茨木市山手台3-16-22
⑱ 発 明 者 犬 飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
⑱ 発 明 者 上 田 晶 彦 大阪府大阪市西成区松3-10-3
⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

明 細 書

1. 発明の名称

α -ハロゲノアクリル酸エステルの製法

2. 特許請求の範囲

1. 式:



(式中、 X^1 は塩素、臭素または碘素、 X^2 はフッ素、塩素、臭素または碘素、Rfは含フッ素有機基、nは1~3の整数を示す。)

で表わされる α 、 β -ジハロゲノプロピオン酸エステルと脱ハロゲン化水素剤を反応させることからなる式:



(式中、 X^1 、Rfおよびnは前記と同じ。)

で表わされる α -ハロゲノアクリル酸エステルの製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、 α -ハロゲノアクリル酸エステルの製法に関する。

(従来の技術)

炭化水素基の側鎖を持つ α 、 β -ジハロゲノプロピオン酸エステルとアルカリ金属アルコラート、アルカリ金属酢酸塩、アンモニア等を反応させると、 α 位から水素、 β 位からハロゲンが脱離し、 α -ハロゲノアクリル酸エステルが生成することは、従来から知られている(英国特許第621219号明細書、特公昭43-18365号公報、特公昭43-18366号公報および特開昭61-134349号公報参照)が、フッ素を含有する炭化水素基の側鎖を持つ α 、 β -ジハロゲノプロピオン酸エステルにこの反応を適用すると、エステル結合が分解し、目的物が得られない。

炭化水素基の側鎖を持つ α 、 β -ジハロゲノプロピオン酸エステルとキノリン、ジメチルアニリン等を反応させる方法も公知である(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ-62巻(1940年)、3495頁参照)が、フッ素を含有する炭化水素基の側鎖を持つ α 、 β -ジハロゲノプロピオン酸エステルにこの反応を適用すると、

この場合エステル結合は破壊されないが、高温で反応させなければならないので、副反応の重合が起こり、目的物の収率は低い。

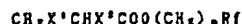
(発明の目的)

本発明者らは、フッ素を含有する炭化水素基の側鎖を持つ α 、 β -ジハロゲンプロピオン酸エステルから α -ハロゲンアクリル酸エステルを製造する方法について鋭意検討した結果、特定の性質を有する有機塩基がアルカリ金属アルコール、キノリン等のような問題がないことを見出し、本発明に達したものである。

本発明の目的は、 α -ハロゲンアクリル酸エステルの収率のよい新規製法を提供することである。

(発明の構成)


本発明は、式：



(式中、 X^1 は塩素、臭素または沃素、 X^2 はフッ素、塩素、臭素または沃素、 Rf は含フッ素有機基、 n は1~3の整数を示す。)

で表わされる α 、 β -ジハロゲンプロピオン酸エ

$\text{O}(\text{CF}_2\text{O})$ 、 CF_2CF_2 、 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 CF_2CF_2 、 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、 CF_2CF_2 等のオキシ基を含有する含

フッ素基、 OC_6H_4 、等の芳香族基を含有する含フッ素基等を挙げることができるが、こ

れらに限定されない。

本発明において、脱ハロゲン化水素剤とは、 Kb が 1×10^{-3} 以上の第三アミン、 N -ジ置換アミドまたはピリジン塩基を意味し、例えば第三アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等、 N -ジ置換アミドとしては、ジメチルホルムアミド等、ピリジン塩基としては、ピリジン等を挙げることができる。水溶性のものが反応終了後水洗で簡単に分離できるので好ましい。

本発明の製法において、 α 、 β -ジハロゲンプロピオン酸エステルと脱ハロゲン化水素剤の反応モル比は、通常1:0.9~10、好ましくは1:0.9~1.5である。反応温度は、低すぎると反応が進行せず、高すぎると目的物が重合するので、通常0~80℃、好ましくは0~50℃である。溶媒は、

ステルと脱ハロゲン化水素剤を反応させることからなる式：



(式中、 X^1 、 Rf および n は前記と同じ。)で表わされる α -ハロゲンアクリル酸エステルの製法である。

本発明の製法の原料である α 、 β -ジハロゲンプロピオン酸エステルは、例えば式：



(式中、 Rf および n は前記と同じ。)

で表わされるアクリレートを公知のハロゲン化方法でハロゲン化して調製することができる(例えば、米国特許第2,647,923号明細書参照)。

本発明の製法の原料である α 、 β -ジハロゲンプロピオン酸エステルに含有される Rf 基の具体例としては、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 等のパーフルオロアルキル基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CClFCF}_2\text{CClFCF}_2$ 等の部分的に水素またはフッ素以外のハロゲンを持つフルオロアルキル基、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 CF_3 、

反応で生成する塩を溶解しない四塩化炭素、トルエン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、ベンゼン等が好ましく、 α 、 β -ジクロロプロピオン酸エステルに対し、通常10倍(容量)以下使用するが、使用しなくてもよい。

反応方法は、脱ハロゲン化水素剤またはこれを溶媒で希釈したものに α 、 β -ジクロロプロピオン酸エステルを滴下しても、その逆でもよい。反応は発熱反応で、すばやく進む。反応時間は、滴下後5分~10時間で、あまり長いと目的物が重合することがある。

本発明の製法の目的物である α -クロロアクリル酸エステルは、単独重合または他の単量体と共重合し、レジスト材料、光学繊維材料、撥水剤油剤等として利用することができる。

(実施例)

実施例1

攪拌機、温度計、ジューロートおよび滴下ロートを備えた300mlの四つ口フラスコにトリエチルアミン17gと四塩化炭素100gを仕込み、攪拌

下20〜23℃に氷水で冷却しながら、 $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 100 gを四塩化炭素 100 gで希釈した混合液を30分かけて滴下した。5分間攪拌後、析出したトリエチルアミン・塩化水素塩を濾別し、四塩化炭素をエバポレーターで除いた。水洗後、減圧蒸留で 89 g (収率: 94%) の $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ (65℃/0.2mmHg) を得た。

実施例2

実施例1の出発物質にかえ、 $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 38.0 gを使用した他は実施例1と同様の手順で $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (35℃/5 mmHg) 30.2 g (収率: 94.8%) を得た。

比較例1

攪拌機、温度計、ジムロートおよび滴下ロートを備えた 500 ml の四つ口フラスコに $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ 100 g およびメタノール 100 ml を仕込み、攪拌下10〜15℃に冷却しながら、ナトリウムメチラート 10 g をメタノール 200 ml に溶解した溶液を3時間かけて滴下した。

反応終了後、反応混合物をガスクロマトグラフ

を得た。ガスクロマトグラフィー分析によると、目的物の含有率は 68 % で、収率は 23 % であった。

〔発明の効果〕

本発明の製法によれば、エステル結合の分解や目的物の重合が起こらないので、収率よく目的物を得ることができる。

以上

出願人 ダイキン工業株式会社

ィーで分析したところ、原料の $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ や目的物の $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ は全く検出されず、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ のみが検出された。

比較例2

攪拌機、温度計、ジムロートおよび窒素吹き込み管を備えた 200 ml の四つ口フラスコにキノリン 64.5 g および $\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 92 g を仕込み、窒素雰囲気下に 100℃で 20 分間反応を行った。反応中、目的物の $\text{CH}_2=\text{CClCOOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ が重合し、反応混合物の粘度が増大した。反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、目的物 51 % に対し原料が 49 % 残っていたので、キノリンをさらに 20 g 加え、10分間反応を継続した。しかし、ガスクロマトグラフィーの分析結果は、同じであった。

反応終了後、トリエチルアミン・塩化水素塩を除くため水洗したところ、目的物の重合体が析出し、有機層と水層の界面が不明瞭になったので、ジエチルエーテルを添加して分離した。

減圧下単蒸留し、原料と目的物の混合物 26 g